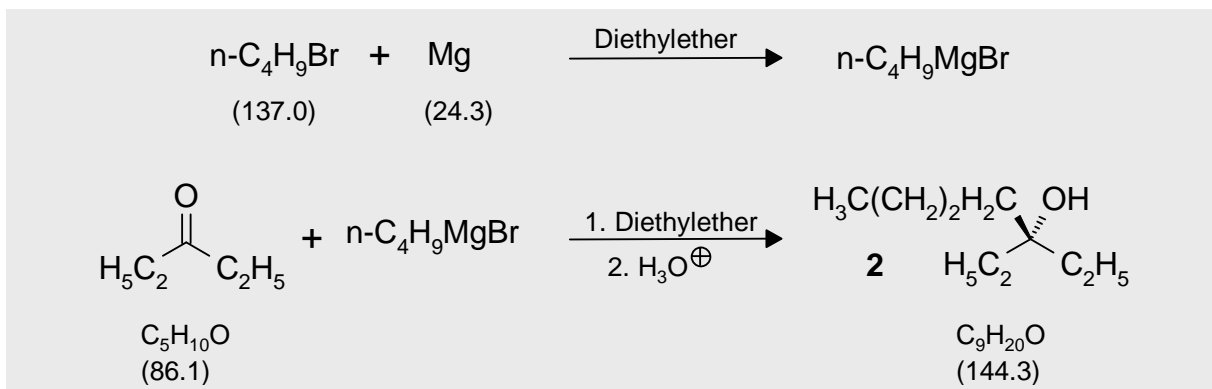


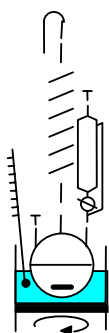
4.3.2.2 Reaktion von Diethylketon mit *n*-Butylmagnesiumbromid zu 3-Ethyl-heptanol-3 (2)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

1-Brombutan (<i>n</i> -Butylbromid)	Sdp. 100–104 °C, $d = 1.27 \text{ g/ml}$.
Diethylketon	Sdp. 102 °C, $d = 0.81 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 38 hPa.
Diethylether, Magnesium-Späne	Siehe allgemeine Vorschrift 4.3.2.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

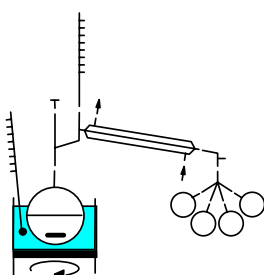
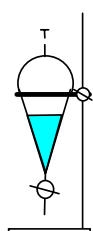
Aus 0.12 mol (2.92 g) Magnesium, 0.11 mol (15.07 g, 11.9 ml) *n*-Brombutan und 50 ml trockenem Diethylether bereitet man entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung.

Zu der Grignardlösung tropft man bei Raumtemperatur die Lösung von 0.10 mol (8.61 g, 10.6 ml) Diethylketon so zu, dass der Ether nur schwach siedet. Nach Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird unter Rühren und Kühlung (insbesondere am Anfang) langsam mit 2 M Salzsäure versetzt, bis sich Ether- und Wasserphase sauber getrennt haben. Die organische Phase wird abgetrennt, die Wasserphase noch 2 x mit 50 ml Diethylether extrahiert (Wasserphase → **E**₁).

Die Etherphasen werden vereinigt und nacheinander mit je 25 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen (Wasserphasen → **E**₁). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat, Abtrennen vom Trockenmittel mit einem Büchnertrichter und Absaugflasche, Nachspülen mit 20 ml Ether (→ **E**₂) wird der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁). Der Rückstand wird anschließend bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt, man bestimme die Ausbeute (g, %) an Reinprodukt **2** (Destillationsrückstand → **E**₃). Ausbeute an **2**: 60–70%, Sdp. 70–72 °C/15 hPa, $n_D^{20} = 1.4360$.

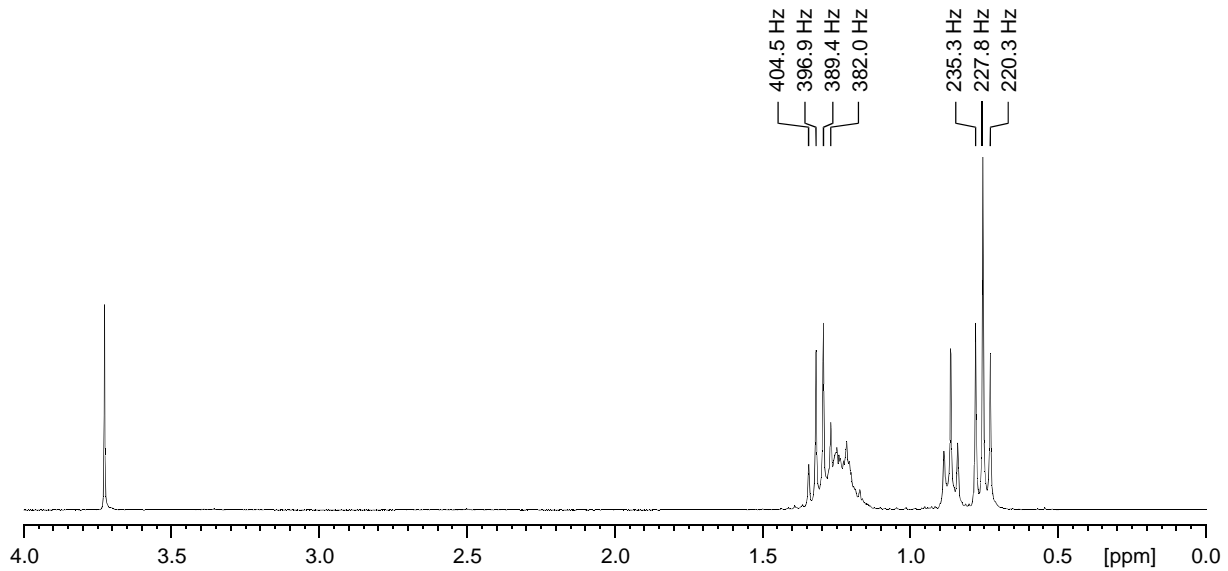


Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

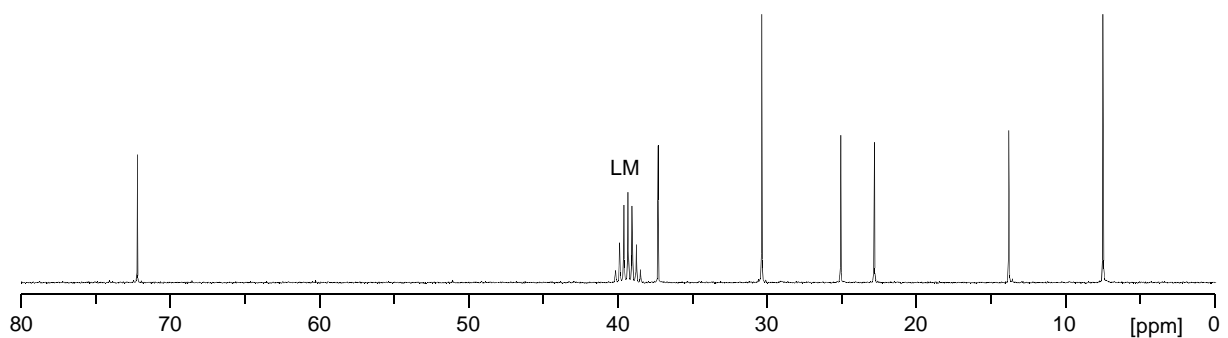
- E₁:** Die wässrigen Phasen werden zusammengegeben und neutralisiert → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

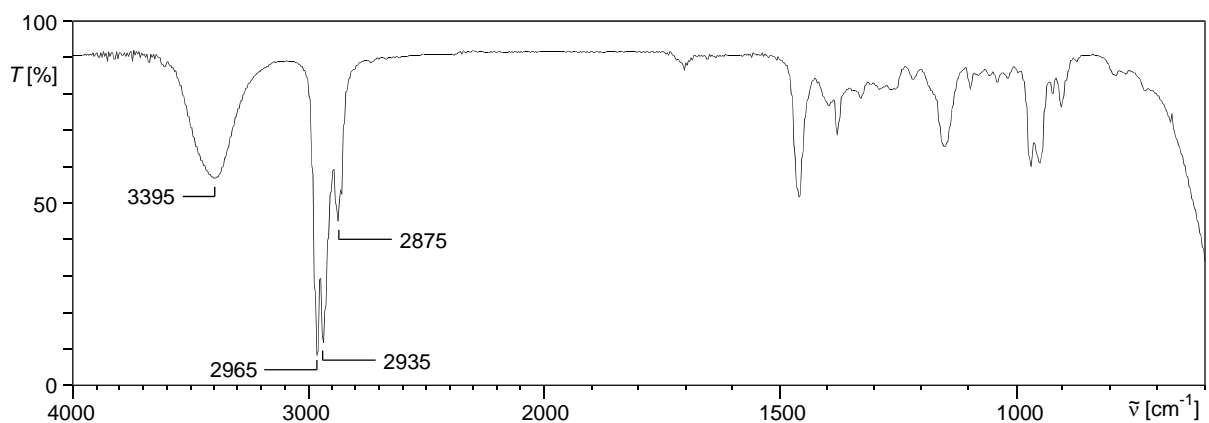
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.76 (6 H), 0.87 (3 H), 1.13–1.38 (10 H), 3.73 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.58 (CH₃), 13.88 (CH₃), 22.89 (CH₂), 25.14 (CH₂), 30.42 (CH₂), 37.35 (CH₂), 72.19 (C).

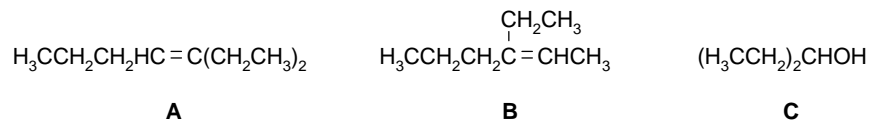


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten oder einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu 4.3.2](#). Die Umsetzung von Ketonen mit Grignardverbindungen zu tertiären Alkoholen ist universell, sowohl aliphatische wie aromatische und heterocyclische Ketone können eingesetzt werden. Es ist in speziellen Fällen darauf zu achten, ob es an Stelle der C-C-Verknüpfung zu einer Enolatbildung kommt:

